

論 文

UDC 669.263.1 : 661.666.2 : 669.046.558.2

各種合成クロマイトの炭素還元挙動*

片 山 博**・徳 田 昌 則***

The Reduction Behavior of Synthetic Chromites by Carbon

Hiroshi G. KATAYAMA and Masanori TOKUDA

Synopsis:

The chromites shown below were prepared synthetically and reduced by graphite powder under a CO atmosphere : FeCr_2O_4 (Sp 1), MgCr_2O_4 (Sp 2), $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ (Sp 3), $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2\text{O}_4$ (Sp 4), and $\text{Mg}(\text{Cr}_{0.6}\text{Al}_{0.4})_2\text{O}_4$ (Sp 5).

The results obtained are as follows:

1) In the case of the pure iron chromite Sp 1, the reduction of FeO component preceded that of Cr_2O_3 . With the progress of the reduction, the metallic products changed in the following order: Austenite \rightarrow austenite + $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C} \rightarrow (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C} + (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3 \rightarrow (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$.

2) The reduction of complex chromites containing iron oxide (Sp 3 and Sp 4) took place in two stages. In the first stage with the reduction of the FeCr_2O_4 component, FeO and Cr_2O_3 were reduced simultaneously at temperatures higher than 1150°C , although the reduction of FeO preceded at lower temperatures. The reduction of the MgCr_2O_4 component (the second stage) required higher temperatures. It started at 1200°C and proceeded rapidly at temperatures higher than 1250°C in the case of Sp 2 and Sp 3. The rapid progress of the reduction of MgCr_2O_4 component of Sp 4 and Sp 5 which contained Al_2O_3 was only encountered at temperatures higher than 1330°C .

3) The metallic product of the chromites Sp 3 and Sp 4 was $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ in either reduction stage of the FeCr_2O_4 and MgCr_2O_4 components. The final product of the reduction of the chromites Sp 2 and Sp 5 was Cr_3C_2 , while an unidentified phase appeared during the course of the reduction and was considered to be chromium oxycarbide.

1. 結 言

著者の1人はこれまでに各種銘柄のクロマイトについて固相域における炭素還元実験を行い、還元過程および還元性におよぼすクロマイトの組成および脈石鉱物の影響¹⁾ならびに各種雰囲気中における炭素還元挙動²⁾を検討してきた。しかし天然のクロマイトは $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ なる一般式で表わされる組成の複雑なスピネル固溶体であるためその還元挙動も複雑となり、したがって十分解明できない問題をいくつか残している。そのためひき続いてクロマイトの基本成分である Cr_2O_3 ³⁾, FeCr_2O_4 ⁴⁾ および MgCr_2O_4 ⁵⁾ の Ar 雰囲気中における炭素還元実験を行い基礎的知識を得てきた。

本報においては上記の FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 のほかにさらに $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2\text{O}_4$, $\text{Mg}(\text{Cr}_{0.6}\text{Al}_{0.4})_2\text{O}_4$ などの複クロマイトを

合成し、CO 雰囲気中における炭素還元実験を行つてそれぞれの還元過程を明らかにした。ついでこれらの結果の比較からクロマイトの還元過程および還元性に及ぼす組成の影響を検討し、あわせてクロム鉱石中のクロマイトの炭素還元挙動についても考察した。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

クロマイトの合成に用いた原料酸化物は市販の特級試薬の MgO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 および Al_2O_3 である。 MgO はあらかじめ 900°C に 1 h 加熱し、また他の酸化物は 120°C にて 5 h 乾燥し揮発分および水分を除去した。これらの酸化物から次のような方法により Table 1 に示す 5 種のクロマイトを合成した。

Sp 1 は Cr_2O_3 と Fe_2O_3 のモル比 2 : 1 の混合物を

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて一部発表 昭和 53 年 5 月 11 日受付 (Received May 11, 1978)

** 室蘭工業大学金属工学科 (Dept. of Metallurgy, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050)

*** 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

Table 1. Densities and lattice parameters of synthetic chromites.

Chromite		Density (g/cm ³)		Lattice parameter (Å)	
		This work	Ref.	This work	Ref.
Sp 1	FeCr ₂ O ₄	4.91	5.09 ⁷⁾ 5.08 ⁸⁾	8.35	8.36 ⁶⁾ 8.35 ⁷⁾ 8.34 ⁸⁾
Sp 2	MgCr ₂ O ₄	4.45	4.43 ⁷⁾ 4.42 ⁸⁾ 4.41 ⁹⁾	8.32	8.32 ⁶⁾⁷⁾ 8.31 ⁸⁾ 8.33 ⁹⁾
Sp 3	(Fe _{0.5} Mg _{0.5})Cr ₂ O ₄	4.66	4.75*	8.34	8.33*
Sp 4	(Fe _{0.5} Mg _{0.5})(Cr _{0.8} Al _{0.2}) ₂ O ₄	4.54	4.57*	8.30	8.28*
Sp 5	Mg(Cr _{0.6} Al _{0.4}) ₂ O ₄	4.13	4.07*	8.23	8.22*

* Calculated according to Vegard's law using values in the literature⁸⁾.

製団* 後、まず空气中 1250°C にて 3 h、さらに粉碎、製団を行つたのち 24 h 加熱して固溶体 (Cr, Fe)₂O₃ を作り、ついでこれを 1:1 の H₂-CO₂ 混合ガス気流中 1300°C にて 10 h 還元して合成した。Sp 2 は MgO と Cr₂O₃ の等モル混合物を製団後空气中 1300°C にて 5 h、ついで粉碎、製団を行つたのち、さらにに 5 h 加熱して得た。Sp 5 は Sp 2 に所定量の MgO と Al₂O₃ を混合し、Sp 2 と同様の条件で合成したが、反応がおそいために合計 20 h 加熱した。Sp 3 は Sp 1 と Sp 2 の等モル混合物を製団後 1:1 の CO-CO₂ 混合ガス気流中 1300°C にて 5 h、ついで粉碎、製団したのちさらに 5 h 加熱して得た。また Sp 4 は Sp 1 と Sp 5 の等モル混合物から Sp 3 と同様に合成した。これらの生成物は播潰機で 250 メッシュ以下に粉碎し、還元実験に供した。なお Sp 1 にかぎつては 325 メッシュ以下をふるい落したが、目詰りが激しく若干の微粉分が混入していると思われる。

以上のようにして得たクロマイトはいずれも単一相であることを X 線回折により確認した。密度および格子定数の測定結果を Table 1 に示す。なお密度は浸液としてメチルアルコールを用いピクノメータ法により測定した。格子定数は Cu-Kα 線により得られた (440) 面の回折ピークの角度から求めたが、そのさいの標準物質としては特級試薬の NaCl を用いた。

Table 1 には従来報告されている FeCr₂O₄ と MgCr₂O₄ の密度および格子定数の値^{6)~9)}も示してある。これらと比較して本実験の Sp 1 および Sp 2 は格子定数がよく一致し、また密度にも大差がない。Sp 3, Sp 4 および Sp 5 の場合は各成分スピネルの従来の報告値⁸⁾を用い Vegard の法則にしたがつて求めた値を示したが実測値

* 製団は試料約 10g を直径 17mm の金型に入れ、2000 kg/cm² の圧力で行つた。

Table 2. The ratios of graphite to chromite, initial carbon contents, and weight losses corresponding to complete reduction.

Chromite	Mole ratio of carbon to chromite		Carbon content (wt%)	A (wt%)
	Actual	Equivalent*		
Sp 1	5.5	5.28	22.79	38.65
Sp 2	4.5	4.33	21.94	34.11
Sp 3	5.0	4.57	22.40	36.56
Sp 4	4.5	3.80	21.44	32.22
Sp 5	3.5	2.60	19.61	23.52

A: Weight loss corresponding to complete reduction*.

* Final products are assumed to be (Cr, Fe)₇C₃ for Sp 1, Sp 3, and Sp 4 and Cr₃C₂ for Sp 2 and Sp 5. Gaseous product is assumed to be CO only.

はこれらに比較的近似している。

還元剤は前報⁴⁾⁵⁾と同様に黒鉛電極棒を粉碎し、250~325 メッシュにふるい分けしたものであり、あらかじめ N₂ 雰囲気中 900°C に約 1 h 加熱し水分などを除去した。なお、その灰分は 0.10% 以下であつた。

クロマイトに対する黒鉛粉末の配合量は Table 2 にまとめて示した。配合モル比はクロマイトにより相違するが、混合物中の炭素量は比較的近似している。同表に示した当量配合モル比は既報⁴⁾⁵⁾の結果から、鉄を含むクロマイトの場合は (Cr, Fe)₇C₃、鉄を含まない場合は Cr₃C₂ が各々還元により生成し、かつ生成ガスは CO のみであるとして求めた値である。これと比較して実際の配合比はいずれも過剰である。A は 100% 還元に対応する混合物の重量減少率であり、被還元成分は FeO と Cr₂O₃ で生成ガスは CO のみであるとして算出した。

クロマイトと黒鉛粉末は入念に混合したのちその 0.5g を内径 9mm、深さ 9mm の黒鉛るつぽに充てんし還元実験に供した。ただし Sp 2 は比較的微粒のためかさばつて黒鉛るつぽへの充てんが困難であつたので、

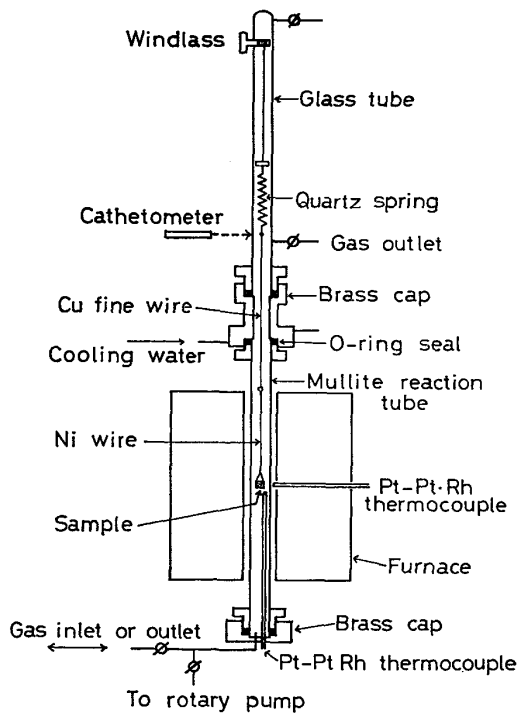


Fig. 1. Experimental apparatus.

Cr_2O_3 の場合と同様の方法³⁾により造粒し直径約 8 mm のペレットとして用いた。

2.2 実験方法

還元装置は Fig. 1 に示すように石英スプリングを用いた熱天秤で、反応管の内径は 28mm である。炉温は自動温度調節計により $\pm 3^\circ\text{C}$ に保持した。反応管内の均熱部 ($\pm 1^\circ\text{C}$) は約 40 mm であり、この範囲内に熱電対の先端および試料が位置するようにした。

還元操作の概要は次のようである。混合物試料を充てんした黒鉛製のつぼまたはペレット試料は 0.4 mm ϕ の Ni 線で作製したバスケットにのせ、反応管の上端につり下げ、ガラス管を気密に連結した。反応管内を 10^{-2} mmHg 程度まで排気したのち、後述の方法により精製した CO ガスを導入した。ついでガラス管上端のウィンドラスをまわして試料を下げ、 $800\sim 900^\circ\text{C}$ の位置で 3 min、さらに最高温部に下げてから 2 min 予熱後カセトメーターにより石英スプリングの変位の読みとりを開始した。所定時間経過後試料を反応管の上端に速やかにまき上げ、十分冷却後とり出して秤量した。なお予熱期間中の重量減は同一条件で別に測定した。

CO ガスには市販のボンベガス (99.8% 以上) を用い、これを 50% 水酸化カリウム溶液、アルカリ性亜ニチオン酸ナトリウム溶液、塩化カルシウムおよび五酸化リンの各洗浄系を通して精製し反応管に導入した。この CO ガスは反応管内を CO 雰囲気にするためののみ、還元時にはコックを切換え反応管内には流さな

つた。なお還元によつて生成する主として CO から成るガスは反応管の下部の導管から自然に流れ出る状態とし、反応系の圧力を 1 気圧に保つた。

還元率 (R) は次式により算出した。

$$R = \left\{ \frac{(L_t - L_p)(W_p - W_e)}{L_e - L_p} + (W_o - W_p) \right\} \frac{100}{W_o A}$$

ここで W_o, W_p, W_e は混合物試料の還元前、予熱後および還元後の重量、 L_p, L_t, L_e は水平顕微鏡の測定開始時、 t 時間後および測定終了時の読みである。A の値としては生成ガスが CO のみであるとみなせるので、Table 2 に示した値をそのまま用いた。

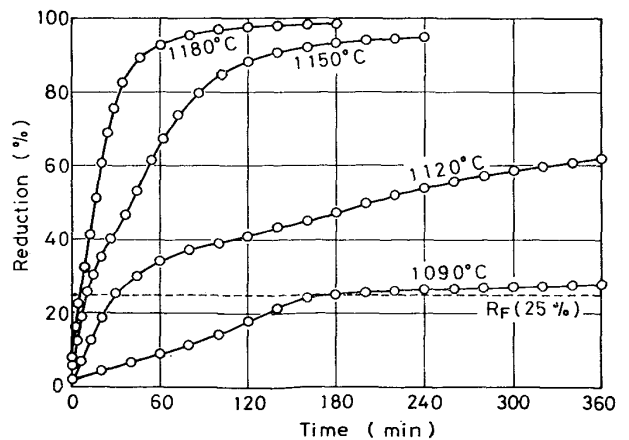
還元試料については Cu \cdot K_α 線を用いた粉末法による X 線回折を行い生成物を固定した。

3. 実験結果

3.1 クロマイト (FeCr_2O_4)

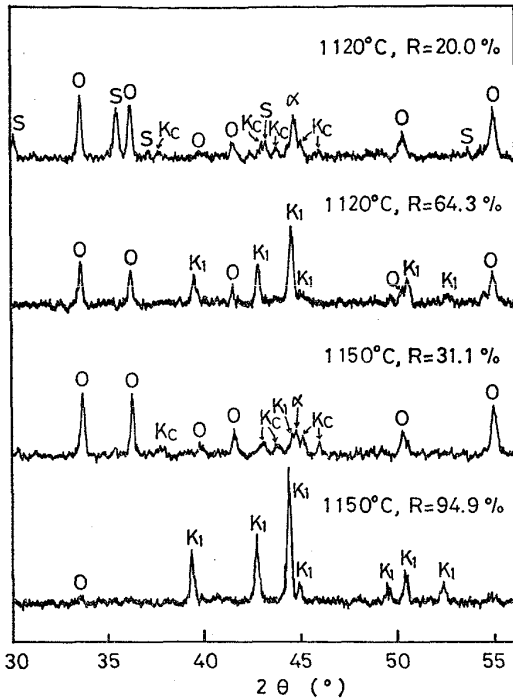
このクロマイトについて $1090\sim 1180^\circ\text{C}$ 間の各温度にて還元速度を測定した結果を Fig. 2 に示す。図中の破線はクロマイト中の FeO 成分のみが 100% 還元したときの還元率 ($R_F = 25\%$) に相当するが、この還元率をこえると 1150°C 以下の温度では還元速度が急激に低下する。このことから FeCr_2O_4 は初め FeO 成分が還元し、その後遊離した Cr_2O_3 の還元が起こることが容易に推定できる。

この過程をさらに詳細に調査するために種々の還元段階の試料について X 線回折を行い、得られた回折図の数例を Fig 3 に示した。還元率が R_F より低い試料では未還元の FeCr_2O_4 、FeO 成分の優先還元により遊離した Cr_2O_3 と共に還元生成物としては $\alpha\text{-Fe}$ (還元温度では γ 固溶体) および $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}^*$ が同定された。還



R_F : degree of complete reduction of FeO component
Fig. 2. Reduction curves of FeCr_2O_4 at various temperatures.

* 還元率が R_F より低い場合はこの炭化物の Cr 濃度は非常に低いと思われる。



S: FeCr_2O_4 , O: Cr_2O_3 , α : $\alpha\text{-Fe}$, K_C : $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$, K_1 : $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of FeCr_2O_4 reduced at 1120 and 1150°C.

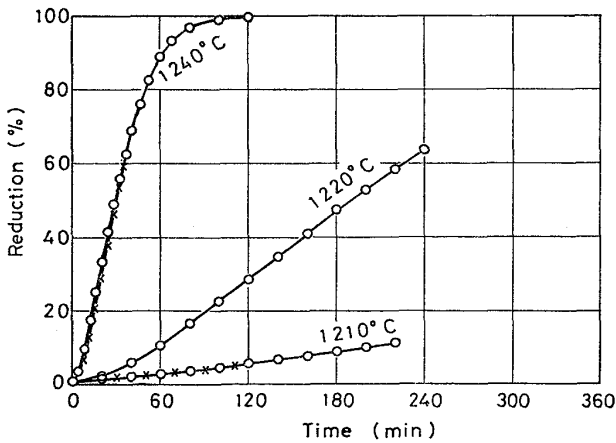
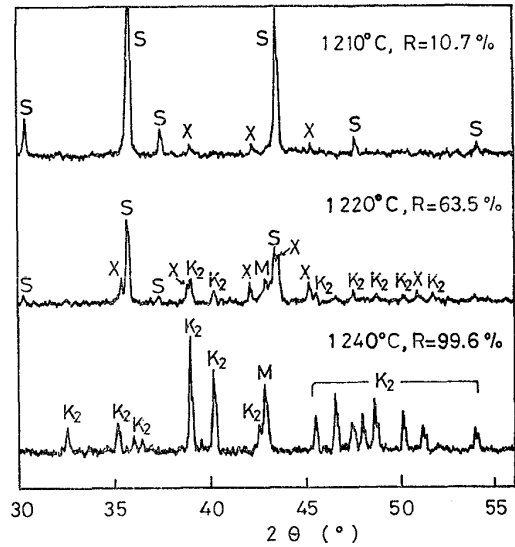


Fig. 4. Reduction curves of MgCr_2O_4 at various temperatures.

元率が R_F をこえると FeCr_2O_4 は消失し酸化物相は Cr_2O_3 のみとなる。還元生成物は還元率が 30% 程度までは主として $\alpha\text{-Fe}$ および $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ であるが、さらに還元率が高くなるとこれらは消失し、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ のみが生成する。なおこの複炭化物の回折ピークは還元率の上昇とともに次第に低角度側に移動し、炭化物中の Cr 濃度の上昇に対応した変化を示した。

3.2 ピクロクロマイト (MgCr_2O_4)

このクロマイトの 1210~1240°C 間の温度における還元速度曲線を Fig. 4 に示す。図中 1210 および



S: MgCr_2O_4 , M: MgO , K_2 : Cr_3C_2

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of MgCr_2O_4 reduced at various temperatures.

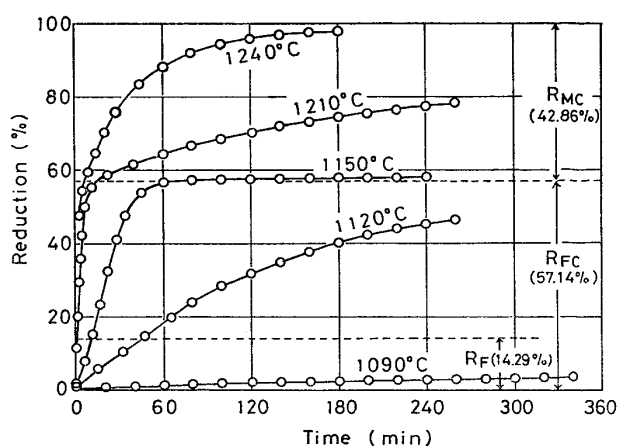
1240°C の曲線上の○と×印は 2 回の測定結果に対応しており、再現性が十分に良好であることを示す。図より還元速度の温度依存性が著しく大きいことが注目される。

還元試料の X 線回折図を Fig. 5 に示す。1240°C の還元試料は還元率が 100% に近いためにすでに MgCr_2O_4 の回折ピークは消失し、同定されたのは MgO と Cr_3C_2 のみである。これに対して 1210 および 1220°C の還元試料には MgCr_2O_4 , MgO および Cr_3C_2 のほかに未知の物質 (以下 X 相という) が検出され、また 1240°C においても還元率が低い試料は同様の回折像を示した。

3.3 ($\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$) Cr_2O_4

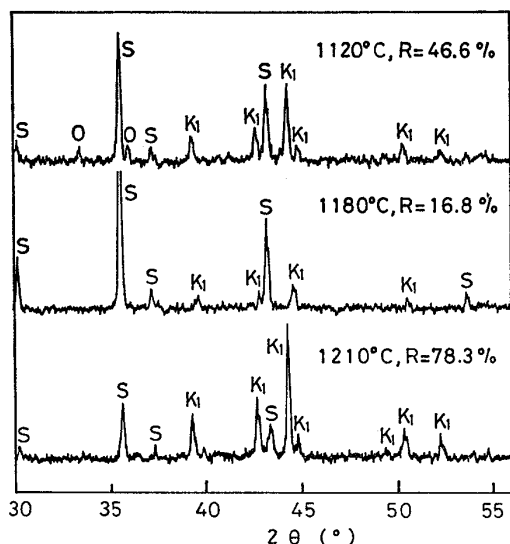
1090~1240°C 間の各温度で還元速度を測定した結果を Fig. 6 に示す。なお図中の R_F, R_{FC}, R_{MC} はそれぞれ FeO , FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 成分を各々完全に還元した重量変化に対応する還元率を表わす。図示されるように Sp 1 とは異なり R_F の近傍においては還元速度はとくに変化しない。しかし R_{FC} をこえると還元速度は急に低下し、たとえば 1150°C の場合還元率は約 60 min 後に R_{FC} に達するがその後はほとんど上昇しない。 R_{FC} より先の還元反応はさらに高温を必要とし、1240°C における長時間還元によりようやく完了する。

次にいくつかの還元試料について X 線回折を行い、その結果の代表例を Fig. 7 に示した。 Cr_2O_3 は 1120 および 1150°C の還元試料に少量ながら同定されたが、1180°C 以上の温度ではまったく認められなかつた。還元生成物は常に $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ であつた。ただ 1120°C



R_F, R_{FC}, R_{MC} : degree of complete reduction of FeO, $FeCr_2O_4$, and $MgCr_2O_4$ component, respectively.

Fig. 6. Reduction curves of $(Fe_{0.5}Mg_{0.5})Cr_2O_4$ at various temperatures.



S: chromite (initial composition: $(Fe_{0.5}Mg_{0.5})Cr_2O_4$),
O: Cr_2O_3 , K: $(Cr, Fe)_7C_3$

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of $(Fe_{0.5}Mg_{0.5})Cr_2O_4$ reduced at various temperatures.

の低還元率の試料には $(Fe, Cr)_3C$ と思われる微弱な回折ピークも認められた。クロマイトの回折ピークは還元率が R_{FC} に達するまでは還元の進行にもない、わずかながら高角度側に移動したが、 R_{FC} をこえると一定となり Sp 2 の回折ピークとほぼ一致した。還元率が高い試料では MgO が同定された。ただし MgO の第 1 順位の回折ピークは $(Cr, Fe)_7C_3$ の第 2 順位のそれと重複するため第 2 順位の回折ピークにより同定したので、 MgO の生成量が少ない場合は検出できなかったものと思われる。

以上より Sp 3 の炭素還元過程をまとめてみると、まず $FeCr_2O_4$ 成分が優先還元し、その後遊離した Mg

Cr_2O_4 の還元が起こる。なお $FeCr_2O_4$ 成分の還元段階においては、 FeO と Cr_2O_3 の両成分が同時に還元される。ただし $1150^\circ C$ 以下では FeO の還元がいく分速く少量の Cr_2O_3 が遊離する。還元生成物は $FeCr_2O_4$ 成分の還元段階の初めから主として $(Cr, Fe)_7C_3$ であり、また $MgCr_2O_4$ 成分の還元段階においてもこの炭化物が生成し、 Cr_3C_2 は生成しない。

3.4 $(Fe_{0.5}Mg_{0.5})(Cr_{0.8}Al_{0.2})_2O_4$

この合成クロマイトは本実験で用いた試料のうちで最も天然のクロマイトに近い組成を有するが、 Fe_3O_4 成分を含まないことが相違する。各温度における還元速度曲線は Fig. 8 に示すようであり、Sp 3 と同様に R_{FC} を境にして還元速度は急激に低下し $FeCr_2O_4$ 成分が優先還元されることが容易に推定される。 $FeCr_2O_4$ 成分の還元速度は $1120^\circ C$ では比較的小さいが、温度の上昇とともに大きくなり、 $1210^\circ C$ 以上の温度では約 20 min 以内に還元率が R_{FC} に達する。しかしその後の経過において $1150^\circ C$ の場合は長時間還元しても還元率は R_{FC} をほとんどこえず、また $1210^\circ C$ においてもさほど高くない。このように R_{FC} より先の還元反応は Sp 3 よりかなり高温を必要とし、 $1330^\circ C$, 240 min の還元によつても完了しない。

種々の条件で還元した試料の X 線回折図を Fig. 9 に示す。 Cr_2O_3 は $1120^\circ C$ の還元試料にのみ検出され、 $1150^\circ C$ 以上ではまったく生成しなかつた。金属生成物は常に $(Cr, Fe)_7C_3$ であつた。クロマイトの回折ピークは反応の進行とともに Fe の濃度の低下に対応して高角度側に移動し、還元率が R_{FC} に達すると後述の Sp 5 の回折ピークにおよそ一致する。しかしさらに還元率が高くなつてもその位置はあまり変化せず、別に高角度側に $MgAl_2O_4$ に近似する回折ピークが現われ、これが次

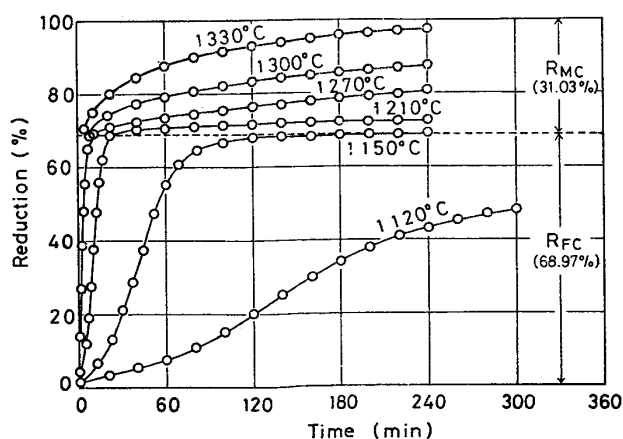
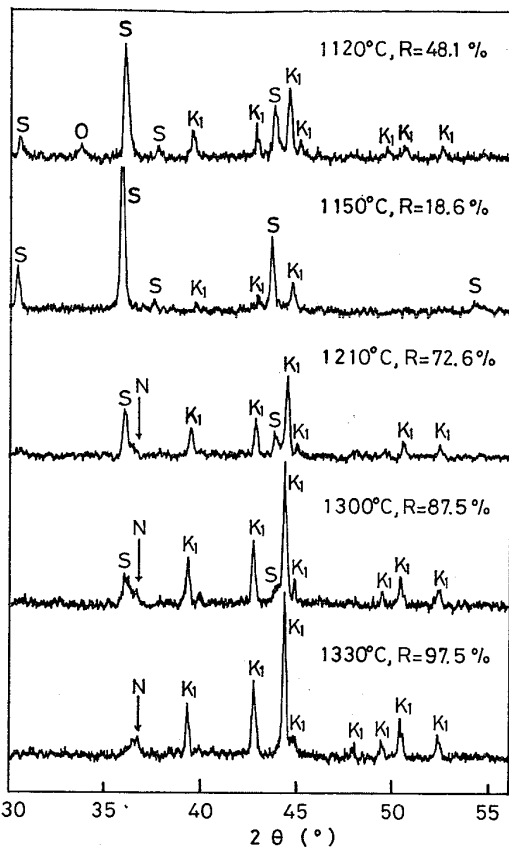


Fig. 8. Reduction curves of $(Fe_{0.5}Mg_{0.5})(Cr_{0.8}Al_{0.2})_2O_4$ at various temperatures.



S: chromite(initial composition: $(Fe_{0.5}Mg_{0.5})(Cr_{0.8}Al_{0.2})_2O_4$)
 O: Cr_2O_3 , N: $MgAl_2O_4$, K_1 : $(Cr, Fe)_7C_3$

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of $(Fe_{0.5}Mg_{0.5})(Cr_{0.8}Al_{0.2})_2O_4$ reduced at various temperatures.

第に高くなつていく。還元率が R_{FC} をこえると MgO が遊離するはずであるが、高還元率の試料でも明確には同定できなかった。これは Sp 3 に比べて MgO の生成量が少ないために第2順位の回折ピークでは検出できなかったものと思われる。

3.5 $Mg(Cr_{0.6}Al_{0.4})_2O_4$

前述のように Sp 4 は初め $FeCr_2O_4$ 成分が還元し、その後遊離した $Mg(Cr, Al)_2O_4$ の還元が $1300^\circ C$ 前後の高温において起こることがわかった。そこでひき続いてこのスピネル固溶体の還元挙動を調査するために上記組成の試料を合成し還元実験を行った。その還元速度は Fig. 10 に示すように $1300^\circ C$ 以下では非常に小さく、また $1360^\circ C$, 300min の高温、長時間還元によつても還元反応は完了しない。

還元後の試料のX線回折図を Fig. 11 に示す。還元率の上昇にもなつてクロマイトの回折ピークは次第に低くなるが、その角度はとくに変化せず、別に高角度側に $MgAl_2O_4$ に近似する回折ピークが現われ、それが次第に高くなつていく。生成炭化物は Sp 2 の場合と同様に Cr_3C_2 であり、また $1330^\circ C$ 以下の還元試料には前

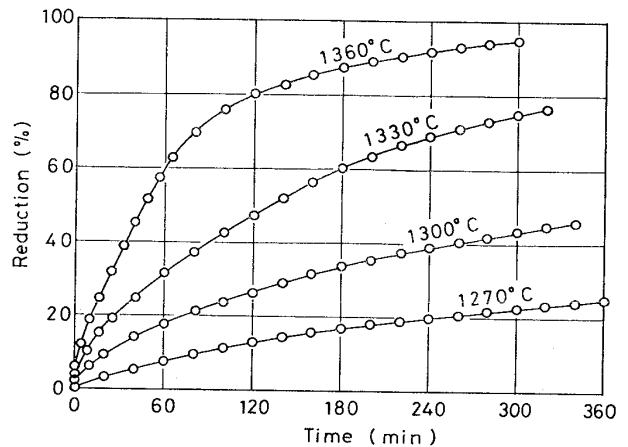
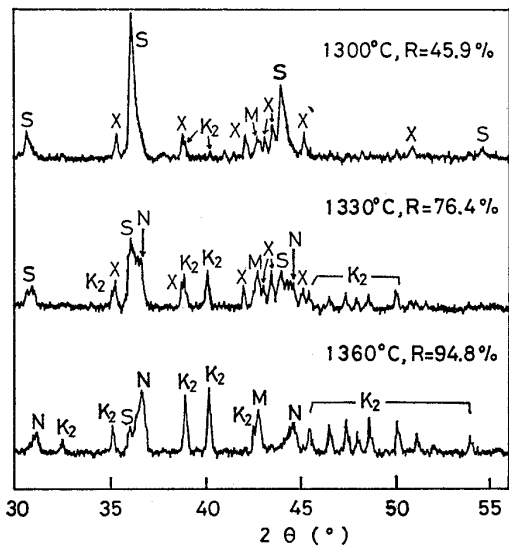


Fig. 10. Reduction curves of $Mg(Cr_{0.6}Al_{0.4})_2O_4$ at various temperatures.



S: chromite (initial composition: $Mg(Cr_{0.6}Al_{0.4})_2O_4$)
 N: $MgAl_2O_4$, M: MgO , K: Cr_3C_2

Fig. 11. X-ray diffraction patterns of $Mg(Cr_{0.6}Al_{0.4})_2O_4$ reduced at various temperatures.

述のX相も検出された。これらの生成物の回折ピークは MgO の最強の回折ピークと重複しないので、還元率が低い試料でも MgO が明確に同定できた。

4. 考 察

4.1 還元率の温度変化

初めに各種クロマイトの還元挙動をおおまかに比較するために、120min 還元後の到達還元率を温度に対して図示すると Fig. 12 のようである。

酸化鉄を含むクロマイト (Sp 1, Sp 3, Sp 4) の還元率はおよそ $1100\sim 1150^\circ C$ 間で急上昇して R_{FC} に到達し、いずれも $1150^\circ C$ までの温度で $FeCr_2O_4$ 成分の還元が完了することを示す。これに対して $MgCr_2O_4$ 成

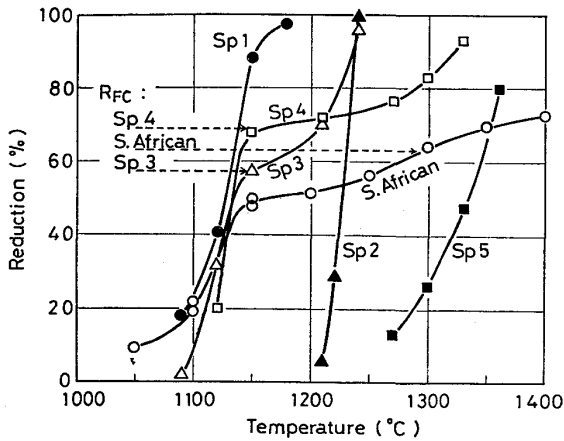


Fig. 12. Variation in degree of reduction with temperature for various chromites (reduction time=120 min).

分の還元温度域はクロマイトにより相違する。すなわち Sp 3 の $MgCr_2O_4$ 成分は Sp 2 と同様に $1200^\circ C$ 付近から還元されはじめ約 $1240^\circ C$ で完了するが、Sp 4 の $MgCr_2O_4$ 成分の還元は Sp 5 と同様にさらに高温を必要とし、 $1300^\circ C$ 以下の温度では到達還元率は低い。このように $FeCr_2O_4$ 成分と $MgCr_2O_4$ 成分の還元温度域はかなり相違し、また同じ $MgCr_2O_4$ 成分でも Al_2O_3 (あるいは $MgAl_2O_4$) の含有の有無によつて還元温度域は相違する。その結果 Sp 3 は $1150\sim 1200^\circ C$ 、Sp 4 は $1150\sim 1270^\circ C$ 間の温度範囲では還元率はほとんど上昇しない。

Fig. 12 には南阿産クロマイトの還元率変化²⁾も示してある。還元条件が相違するため厳密な比較はできぬが、これは Sp 4 とおおよそ同じ温度域で還元率が段階的に変化しており、まず $FeCr_2O_4$ 成分、ついで高温において $Mg(Cr, Al)_2O_4$ 中の $MgCr_2O_4$ 成分が還元されることがわかる。ただし次の点が相違する。

(1) $1100^\circ C$ 以下の温度における還元率が比較的高い。

(2) 還元率が R_{Fc} に達する温度が高く、また $1350^\circ C$ 以上の高温においても還元が完了しない。

(1) は南阿産クロマイトが固溶体成分として Fe_3O_4 を含み、これが $FeCr_2O_4$ 成分の先に還元されるためである¹⁾²⁾。

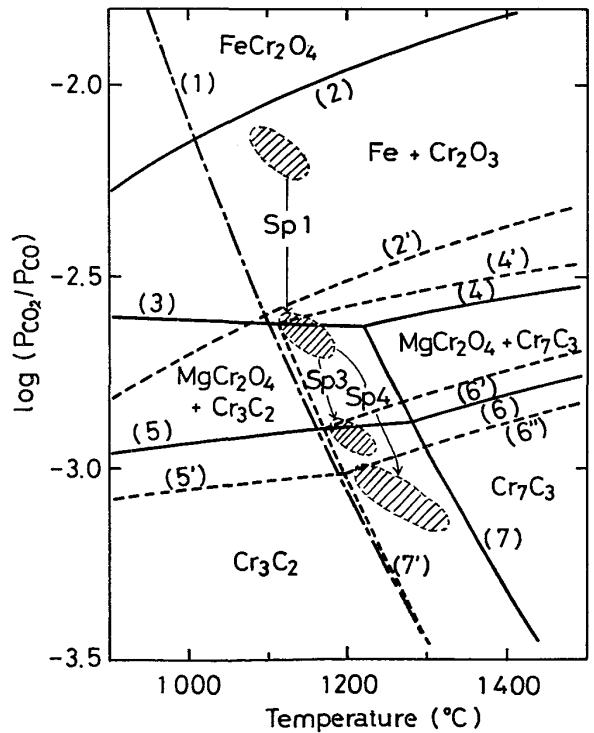
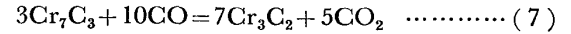
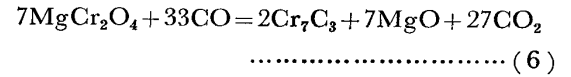
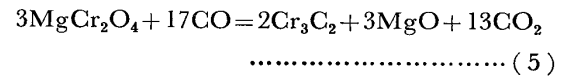
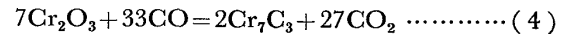
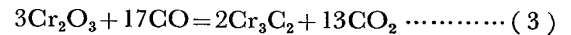
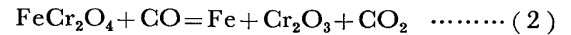
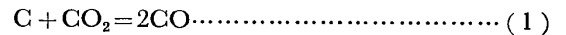
(2) は比較的粗粒の試料 (150メッシュ以下) を用いたためと思われる、実際に $1300^\circ C$ 、120min 還元の場合 250メッシュ以下に粉砕した試料は 150メッシュ以下の試料より約 5% 高い還元率を示した。

* 還元率の算出基準は本研究と同じである。

4.2 Fe_2CrO_4 成分の還元過程

4.2.1 熱力学的考察

Fig. 13 は Fe を含むクロマイトの還元過程を検討するために作成した反応ガス圧 ($P_{CO}+P_{CO_2}$) 1 atm における $\log(P_{CO_2}/P_{CO})-T$ 図である。各種クロマイトは炭素還元の途上で実験条件に応じて P_{CO_2}/P_{CO} 比がこの図中で高い領域から低い領域へ動くと思われる。本実験の結果から推定したその領域を図に斜線で示した。起こり得る反応としては次の(1)~(7)を想定しており、図中の平衡曲線に付された数字は各々下の式の番号に対応する。各曲線により区切られた領域内では図示された固相が安定である。



(2') : $a_{FeCr_2O_4} = 0.28$, (5'), (6'') : $a_{MgCr_2O_4} = 0.30$,
(4'), (6'), (6''), (7') : $a_{Cr_7C_3} = 0.15$

Fig. 13. $\log(P_{CO_2}/P_{CO})$ -temperature diagram for reduction of iron-containing chromites by carbon ($P_{CO}+P_{CO_2}=1$ atm). The numerals attached to the lines correspond to the numbers of equations.

FeCr₂O₄ および MgCr₂O₄ の標準生成自由エネルギー変化はそれぞれ JACOB ら¹⁰⁾, TRETJAKOW ら¹¹⁾の報告値を用い, 他は KUBASCHEWSKI ら¹²⁾の集録値を用いた. 複クロマイト中の FeCr₂O₄ および MgCr₂O₄ 成分ならびに Fe-Cr-C 系合金中の炭化物の活量(a)は従来報告されていないが, 還元過程の検討を容易にするため推定した値にもとづく P_{CO_2}/P_{CO} 比曲線も示した. ただし Cr₃C₂ は Fe の溶解度が低い¹³⁾ので常に $a_{Cr_3C_2}=1$ とした.

Sp 1 は初め反応(2)にしたがつて還元され, γ 固溶体を生成し Cr₂O₃ を遊離する. この反応の進行中は気相の P_{CO_2}/P_{CO} 比は図示されるように平衡比に近いが, 終了すると矢印で示されるように低下し Cr₂O₃ の還元が開始する. (Fe, Cr)₃C は反応(2)の終りから Cr₂O₃ の還元初期にかけて生成するようであり, ついで (Cr, Fe)₇C₃ が混じり最終的にはこの炭化物のみになる. Cr₃C₂ 相はいかなる場合にも生成しなかつたので, (Cr, Fe)₇C₃ 中の $a_{Cr_7C_3}$ はかなり小さいと思われる. そこでこの値を 0.15 程度に見積ると, 曲線(7)は(7')に移動し実験結果とよく対応する. なお, このさい曲線(4)は(4')に移動する.

Sp 3 および Sp 4 の FeCr₂O₄ 成分の還元では各々 1150, 1120°C 以下の温度で少量の Cr₂O₃ が遊離するとはいえ, 大抵の場合 FeO と Cr₂O₃ の両成分が同時に還元された. そのため生成金属の Cr 濃度は初めから高く, かつ浸炭反応も同時に進行するので, Sp 1 のように還元初期に γ 固溶体や (Fe, Cr)₃C を生成することなく, 常に (Cr, Fe)₇C₃ が生成した. FeO と Cr₂O₃ の両成分が同時に還元されるのは $a_{FeCr_2O_4}$ が小さいためと考えられる. いまこの値を 0.28 程度に見積ると, 反応(2)の平衡 P_{CO_2}/P_{CO} 比は曲線(2') となり曲線(4')に接近するので同時還元が説明できる.

Sp 3 および Sp 4 は FeCr₂O₄ 成分の還元が終了すると, それぞれ MgCr₂O₄, Mg(Cr, Al)₂O₄ が残る. これらの成分の還元は 1200°C 前後から起るが, そのためには気相の P_{CO_2}/P_{CO} 比は Fig. 13 において各々矢印で示されるように低下せねばならない. なお Sp 4 の場合は Mg(Cr, Al)₂O₄ 中の $a_{MgCr_2O_4}$ を 0.30 程度と仮定して平衡 P_{CO_2}/P_{CO} 比を求めると曲線(6') となりほぼ実験結果と対応する. これらの成分の還元段階においても還元生成物は矢張りいずれも (Cr, Fe)₇C₃ であり, Cr₃C₂ より (Cr, Fe)₇C₃ の方が Cr 活量の小さいことがうかがわれる.

以上のように本実験結果は平衡論的考察でかなりの程度説明できたが, このことは, 逆にいえば, 本研究の結

果が平衡論的条件の変更により変り得ることを予測させる. すなわちたとえば全圧 ($P_{CO}+P_{CO_2}$) を低下させれば, 図中の曲線(1)はより低温側にずれ, 反応温度も低温側にずれることが予想され, 実際に著者ら¹⁴⁾により確かめられているが, このような全圧の効果は別に検討する.

4.2.2 速度論的要因の検討

Fig. 14 は Sp 1, Sp 3 および Sp 4 の FeCr₂O₄ 成分の還元速度を比較するために, 1120 および 1150°C について R/R_{FC} を求めて図示したものである. 両温度とも初期の還元速度は Sp 1, Sp 3, Sp 4 の順であり, 組成の複雑なクロマイトほど小さい. しかし R/R_{FC} が 0.25 をこえると Sp 1 の還元速度は急に小さくなり 3 試料中最小となる. この原因としては Sp 1 が比較的粗粒であることと FeO 成分が優先還元することがあげられ, とくに後者が重要であると思われる. FeO 成分が優先還元した段階では Fe を主成分とする金属相と Cr₂O₃ 相が混在している. ところが同様の条件における Cr₂O₃ 単独 (-325 メッシュ) の炭素還元速度¹⁵⁾* は Fig. 14 に点線で併示したように 1140°C 付近では著しく小さい. したがって Sp 1 の還元において Cr₂O₃ 相を分離してしまえば分離 Cr₂O₃ 相の粒径が大きいほど共存 Fe 相への生成 Cr 相の溶解による加速効果が小さくなり, その後の還元は Cr₂O₃ 相単独の還元条件と類似してくる. これに対して Sp 3 および Sp 4 は $a_{FeCr_2O_4}$ が小さいので FeO と Cr₂O₃ がほぼ同時に還元して直ちに (Cr, Fe)₇C₃ を生成するので, 上記の溶解過程は律速段階とはならず比較的速やかに還元されるものと考えられる.

Sp 3 と Sp 4 の FeCr₂O₄ 成分の還元速度の差は

* 比較の便宜上還元開始時の還元率を25%として再計算して図示した.

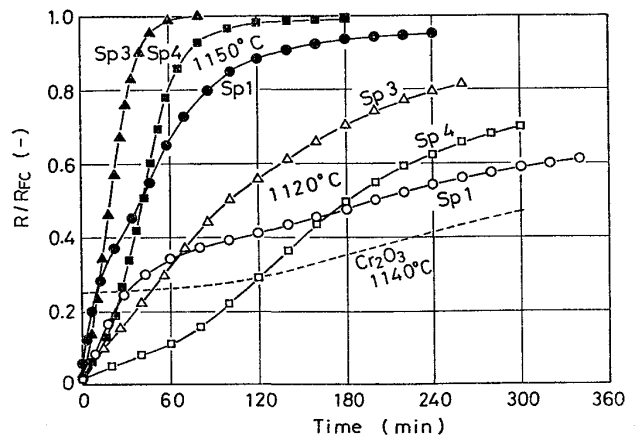


Fig. 14. Plots of R/R_{FC} vs. reduction time for iron-bearing chromites.

Al₂O₃ 成分の固溶の有無による $a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}$ の差によるものと考えられる。

4.3 MgCr₂O₄ 成分の還元過程

4.3.1 熱力学的考察

Fe を含むクロマイトの MgCr₂O₄ 成分の炭素還元に関する熱力学的検討はすでに前節において行つた。本項では Sp 2 および Sp 5 についてのみ検討することとし、同様の方法により $\log(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$ 対 T 図を作成し Fig. 15 に示した。生成炭化物の活量はいずれも 1 とし Sp 5 は $a_{\text{MgCr}_2\text{O}_4} = 0.3$ と見積つた。また同図には参考のため Cr₂O₃ の還元反応の平衡曲線も示した。

最終の生成炭化物は常に Cr₃C₂ であつたので、Sp 2, Sp 5 それぞれの炭素還元における存在領域は図中の斜線部のように推測される。還元開始温度は平衡論的還元開始温度よりかなり高温であり、また Sp 3 および Sp 4 のそれよりも高温であり Fe の含有の有無による差が認められる。

X相は低温および反応初期において生成したので、気相の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比が高く平衡分圧比に近い場合に生成すると推定される。このX相のX線回折データは THIBAUDON ら¹⁶⁾ が報告している $\text{CrCr}_{1.30\sim 1.37}\text{O}_{0.95\sim 0.08}$ とよく一致するので、この種のオキシカーバイト相と推定される¹⁷⁾。

4.3.2 速度論的要因の検討

Fe を含む複クロマイト中の MgCr₂O₄ および Mg(Cr, Al)₂O₄ 成分の還元はそれぞれ Sp 2 および Sp 5 より概して速く、Fe の反応促進作用が認められた。

MgCr₂O₄ と Mg(Cr, Al)₂O₄ を比較すると前述のよ

うに後者の方が非常に難還元性である。この原因としてはすでに検討したようにまず $a_{\text{MgCr}_2\text{O}_4}$ の差があげられる。さらに速度論的要因としては MgAl₂O₄ に近い組成の比較的緻密なスピネル層が Mg(Cr, Al)₂O₄ の周囲に形成され、これが反応物質の拡散を妨げることが考えられる。Fig. 9 および 11 のX線回折図にみるように Mg(Cr, Al)₂O₄ の回折ピークは還元の進行にともなつて連続的に高角度側に移動せず、別に MgAl₂O₄ に近似する回折ピークが現われ、これが次第に高くなつていく。このことから Mg(Cr, Al)₂O₄ は細粒であつてもトポケミカルに還元され、その周囲にスピネル層が形成されると推定される。

クロム鉱石中のクロマイトは例外なく Al₂O₃ をかなり高濃度を含むので、還元後期には MgAl₂O₄ 相が生成し¹⁾²⁾⁶⁾¹⁸⁾¹⁹⁾、これが残存するクロマイト粒を包むことも観察されている²⁰⁾²¹⁾。前述の南阿産クロマイトの還元において、とくに高温域の還元率が Sp 4 に比し著しく低いのは比較的粗粒であるためスピネル層の反応阻害作用がいつそう強く現われたことによると考えられる。

予備還元法によるフェロクロムの製錬²²⁾²³⁾においては還元率の上昇にともない、その後の電気炉製錬の電力原単位はほぼ直線的に低下するとされている。現在実操業においては 60% 前後の還元率が得られているが、これをさらに高めようとする上記のスピネル層の形成が問題となる。鉱石粉碎の強化など当面の対策とともに、今後は還元後期の反応機構をより詳細に解明し、その知見にもとづき根本的な解決策を見出す必要がある。

5. 結 言

天然のクロマイトの炭素還元過程を明らかにするための基礎的知識を得ることを目的として、合成した2種の単純クロマイト (FeCr₂O₄, MgCr₂O₄) と3種の複クロマイト ((Fe_{0.5}Mg_{0.5})Cr₂O₄, (Fe_{0.5}Mg_{0.5})(Cr_{0.8}Al_{0.2})₂O₄, Mg(Cr_{0.6}Al_{0.4})₂O₄) の CO 雰囲気中における炭素還元実験を行い、熱力学的ならびに速度論的検討を加えた。得られた結果を要約するとおよそ次のようである。

(1) FeCr₂O₄ の還元は 1090°C 付近から起こり約 1150°C までの温度で完了する。その過程においてまず FeO 成分の還元が先行し、その後遊離した Cr₂O₃ の還元が起る。その結果金属相は還元初期においては γ 固溶体であり、ついでこれと (Fe, Cr)₃C および (Cr, Fe)₇C₃ の共存状態をへて、最終的には (Cr, Fe)₇C₃ になる。

(2) MgCr₂O₄ の還元は約 1200°C から開始し、1240°C においてほぼ完了する。これに対して Mg(Cr_{0.6}Al_{0.4})₂O₄ の還元はさらに高温を要し、1300°C 以

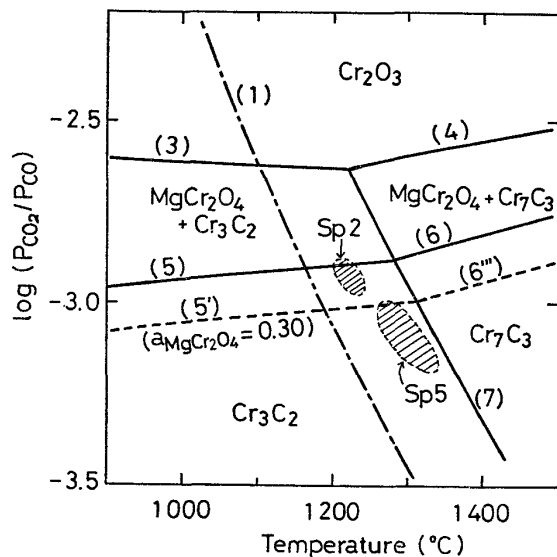


Fig. 15. $\log(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$ -temperature diagram for reduction of microchromites by carbon ($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$).

下では到達還元率は低い。生成炭化物は両者とも Cr_3C_2 であり、そのほか還元率が低い試料にはクロムのオキソカーバイドと推定される物質も検出された。

(3) $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ および $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_2\text{O}_4$ は初め FeCr_2O_4 成分、ついで MgCr_2O_4 成分の2段階に還元される。 FeCr_2O_4 成分は単純クロマイトの FeCr_2O_4 とおおよそ同じ温度範囲で還元されるが FeO と Cr_2O_3 の両成分がほぼ同時に還元され、かつ初めから $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ が生成することが相違する。このことについて熱力学的に検討し、 FeCr_2O_4 成分の活量が小さいためにその平衡 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比が Cr_2O_3 のそれに近づくためと推定した。 MgCr_2O_4 成分の還元段階においてもやはり $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ が生成する。これはすでに生成している比較的 Cr 濃度の低い $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 中に新たに生成する Cr が固溶するためであり、その結果還元速度はそれぞれ MgCr_2O_4 および $\text{Mg}(\text{Cr}_{0.6}\text{Al}_{0.4})_2\text{O}_4$ よりいく分大きくなる。

(4) Al_2O_3 を含むクロマイトは MgCr_2O_4 成分の還元速度が著しく小さく、Fe を含む場合でも還元完了には 1300°C 以上の高温を要する。この原因は MgCr_2O_4 成分の活量が小さいことに加えて、クロマイトの周囲に MgAl_2O_4 層が形成され反応物質の拡散を阻害するためと推定した。

(5) 以上の結果にもとづきクロム鉱石中のクロマイトの炭素還元過程について検討するとともに、予備還元法における到達還元率を現在のレベルよりさらに高めるためには Al_2O_3 を含んだ MgCr_2O_4 成分の還元機構の解明が重要であることを指摘した。

おわりに本研究の遂行にあたり有益な御助言をいただいた東北大学選鉱製錬研究所長大谷正康教授ならびに実験に協力された室蘭工大加藤久一技官に謝意を表す。

文 献

- 1) 片山 博, 田中章彦: 鉄と鋼, 60 (1974) 9, p. 1289
- 2) 片山 博: 鉄と鋼, 63 (1977) 2, p. 207
- 3) 片山 博: 日本金属学会誌, 40 (1976) 10, p. 993
- 4) 片山 博: 日本金属学会誌, 41 (1977) 3, p. 275
- 5) 片山 博: 日本金属学会誌, 41 (1977) 5, p. 427
- 6) A. N. MOROZOV, S. S. LISNYAK, and A. M. BELIKOV: *Stal in Eng.*, (1963) 2, p. 119
- 7) 成田貴一: 鉄と鋼, 52 (1966) 7, p. 1098
- 8) 佐々木茂式: 窯業協会誌, 66 (1958) 4, C 113
- 9) W. C. ALLEN: *Am. Mineralogist*, 5 (1966), p. 239
- 10) K. T. JACOB and C. B. ALCOCK: *Met. Trans.*, 6B (1975), p. 215
- 11) J. D. TRETJAKOW und H. SCHMALZRIED: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 69 (1965) 5, p. 396
- 12) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS, and C. B. ALCOCK: *Metallurgical Thermochemistry*, (1967), p. 421 [Pergamon Press],
- 13) N. R. GRIFFING, W. D. FORGENG, and G. W. HEALY: *Trans. Met. Soc. AIME*, 224 (1962) 2, p. 148
- 14) 片山 博, 徳田昌則: 日本金属学会講演概要, 1977, 10, p. 187
- 15) 片山 博: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S 416
- 16) D. THIBAUDON, M. ROUBIN, R. A. PARIS, and J. PARIS: *Planseeber. Pulvermet.*, 20 (1972) 2, p. 129
- 17) 片山 博, 徳田昌則: 日本金属学会講演概要, 1978, 4, p. 165
- 18) 高島利夫, 飯島 繁: 鉱物学雑誌, 8 (1967) 4, p. 251
- 19) 山岸一雄, 佐賀淳一: フェロアロイ, 18 (1969) 5, p. 196
- 20) V. Ya. BELOGUROV, L. M. IZRAILEV, V. S. KUDRYAVTSEV, V. V. PONOMARENKO, and S. A. PCHELKIN: *Steel in USSR*, (1972), p. 511
- 21) V. S. KUDRYAVTSEV, L. P. KOSTENENKO, L. F. SHCHUGAREVA, V. Ya. BELOGUROV, and L. L. ZAV'YALOVA: *Russian Metal*, (1975), 6, p. 5
- 22) 市川和男, 小沢晨哉, 牛山和久, 山中 稔: 日新製鋼技報, 26 (1972), p. 78
- 23) 米花昭二, 杉田喜四郎, 木村義行, 古井健夫, 福田充美: 鉄と鋼, 61 (1975) 4, S 40